

Sulfur-containing polyurethane base lens resin

Patent Number: [US4680369](#)

Publication date: 1987-07-14

Inventor(s): KAJIMOTO NOBUYUKI [JP]; TAMAKI AKIHIRO [JP]; NAGATA TERUYUKI [JP]

Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP]

Requested Patent: [JP60217229](#)

Application Number: US19860843222 19860324

Priority Number(s): JP19840070960 19840411

IPC Classification: C08G18/38

EC Classification: [C08G18/38H9](#), [G02B1/04B2](#)

Equivalents: JP1764343C, JP4058488B

Abstract

A sulfur-containing polyurethane base lens resin is obtained by reacting one or more isocyanate compounds, which have two or more NCO groups, with one or more OH-containing compounds, which have two or more OH groups, in such proportions that the molar ratio of NCO groups to OH groups ranges from 0.5 to 1.5. At least one of said one or more OH-containing compounds contains one or more sulfur atoms in the molecule thereof. The total content of sulfur atoms in all OH-containing compounds is 20 wt. % or higher.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-217229

⑤Int.Cl.⁴
C 08 G 18/38
G 02 B 1/04

識別記号 庁内整理番号
7019-4J
8106-2H

⑥公開 昭和60年(1985)10月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑦発明の名称 硫黄原子含有ポリウレタン系レンズ用樹脂

⑧特願 昭59-70960

⑨出願 昭59(1984)4月11日

⑩発明者 梶本 延之 大牟田市平原町300番地

⑪発明者 玉置 晃弘 大牟田市笹原町2の53の6

⑫発明者 永田 輝幸 大牟田市上白川町2丁目308番地

⑬出願人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明細書

1. 発明の名称

硫黄原子含有ポリウレタン系レンズ用樹脂

2. 特許請求の範囲

(1) 二官能基以上のポリイソシアナートと、硫黄原子を有するポリオール化合物が一種以上存在し、しかもその場合硫黄原子含有量が少くとも20重量%以上のポリオールとを、-NCO基/-OH基=0.5~1.5モルの比率で反応させて得られた硫黄原子含有ポリウレタン系レンズ用樹脂。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高屈折率かつ切削性や研磨などの加工性にすぐれた硫黄(S)原子含有ポリウレタン系のレンズ用樹脂に関するものである。

プラスチックレンズは、無機ガラスレンズに比

べて、軽量で割れにくく、染色が可能であるため、近年日本ではメガネレンズ、カメラレンズや光学素子に著しい勢いで普及している。現在、この目的に広く用いられている代表的な樹脂としては、ジエチレンクリコールビスアリルカーボネート(以下この重合物をD A C樹脂と略す)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は耐衝撃性にすぐれていること、レンズ度数が温度の変化で大きく変わらないこと、軽量であること、染色性にすぐれていること、切削性及び研磨性等の加工性が良好であること等、種々の特長を有しているが、メガネレンズ分野では最近レンズのファッション傾向が強まるなかで、D A C樹脂はレンズ用として充分な機能を充しているとはいえない。

すなわち、D A C樹脂の最大の欠点は、無機レンズに比べて屈折率が低く(無機レンズ屈折率 $N_D^{20^\circ} \approx 1.52$ 、D A C樹脂レンズ屈折率 $N_D^{20^\circ}$

= 1.50)、レンズに加工した場合、レンズの厚みが大きくなることがある。特に強度の近視メガネレンズでは、レンズの縁の厚みが大きくなるため、軽量化に劣るのみならず、見掛けが悪くファンシオン性を重んじる最近の傾向からD A C樹脂を原料に用いたレンズは敬遠されがちである。

このため、屈折率の高い、すなわちレンズの厚みがD A C樹脂より小さくなるレンズ用樹脂が要望されている。

本発明者らはD A C樹脂などの有する欠点をなくして高屈折率を与える、しかもレンズへの加工性のよいレンズ用樹脂について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は二官能基以上のポリイソシアートと、硫黄原子を有するポリオール化合物が一種以上存在し、しかもその場合硫黄原子含有量が少くとも20重量%以上のポリオールとを、

(3)

そのため着色等の外観や耐候性の外に切削性研磨性に問題が生じる。

これに対し、本発明に係る硫黄(S)原子を含有したウレタン系樹脂を用いた場合は屈折率 $N_D^{20^\circ} = 1.60$ 以上のものが得られ、また着色等の外観や耐候性等に問題が生じることが殆んどない。

また、前述のウレタン系樹脂では、3官能以上の化合物を入れないと切削性及び研磨性等の加工性に劣る傾向にあるが、本発明の樹脂では必ずしも3官能以上の3次元架橋剤を入れなくてもレンズ用樹脂として必要な切削性及び研磨性等の加工性が良好なものが得られる。

本発明において、原料に用いる多官能ポリイソシアートは、单一化合物のみであってもよく、二種以上の混合物として使用してもよいが、主成分は二官能基のジイソシアート化合物がよい。また芳香族系、脂肪族系のいずれかの化合物でも

-NCO基/-OH基 = 0.5 ~ 1.5モルの比率で反応させて得られた硫黄原子含有ウレタン系樹脂を、レンズ用に提供するものである。

高屈折率を与えるレンズ用樹脂の一つとしてウレタン系樹脂は知られており、例えばイソシアート化合物と、ジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応(特開昭57-136601、特開昭57-136602)、もしくは、テトラブロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭58-164615)により得られるウレタン樹脂は公知である。

しかしながらこれらのウレタン系樹脂は、高屈折率を得るには限界があり、たとえ得られたとしても屈折率が $N_D^{20^\circ} = 1.60$ 付近またはそれ以上を有する樹脂を得るためにには芳香族系のイソシアートや、ハロゲン原子を多く使用せねばならず、

(4)

よく、芳香族系化合物はハロゲンなどで核置換されていてもよい。これらのイソシアート化合物としては、例えば、m-キシリレンジイソシアート、p-キシリレンジイソシアート、テトラクロル-m-キシリレンジイソシアート、テトラクロル-p-キシリレンジイソシアート、ヘキサメチレンジイソシアート、イソホロンジイソシアート、トリレンジイソシアート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアート、ヘキサメチレンジイソシアートのビウレット化反応生成物、ヘキサメチレンジイソシアートとトリメチロールプロパンとのアダクト反応生成物、4,4'-ジクロロヘキシルメタンジイソシアート、リジンイソシアート&タ-イソシアートエチルエステル、などが挙げられるが、m-キシリレンジイソシアートなどのように側鎖のアルキル基にイソシアート基が置換された芳香族系ジイ

(5)

(6)

ソシアナートや、ヘキサメチレンジイソシアナートなどのような脂肪族ジイソシアナートは特に好みの化合物である。

また、S原子を有するポリオール化合物は、単一化合物であってもよく、二種以上の混合物を用いてもよいが、主成分は二官能基以上の水酸基を有するものでなければならない。これらのS原子を含むポリオール化合物としては、例えば、ジ(2-ヒドロキシエチル)スルフィド、1,2-ビス-(2-ヒドロキシエチルメルカプト)エタン、ビス-(2-ヒドロキシエチル)-1,4-ジスルフィド、1,4-ジチアン-2,5-ジオールなどが挙げられる。

本発明においてはこれらのS原子含有ポリオール化合物のみを単独使用してもよく、またS原子を含まないポリオール化合物と混合して~~して~~使用してもよいが、いずれにしろ、イソシアナートと

(7)

重合原料とそのラジカル重合開始剤、耐光性を改良するための紫外線吸収剤、酸化防止剤などを少量加えることは一向に差し支えない。

本発明のレンズ用樹脂は以下のようにして製造する。

通常レンズ製造法としては注型重合法が用いられており、本発明においても注型による方法が好ましくポリオソシアナート(以下これをA成分とする)と、S原子含有ポリオール(以下これをB成分とする)を-NCO対-OHのモル比が0.5~1.5モル比となるように混合し、均一にしたところで脱気を行ない、ガラス製又は金属製の鋳型中に混合液を注入し、反応を適当な温度で進行させ、液を硬化させる。A成分とB成分が当初二層分離することが多いが、A成分とB成分との反応の進行に伴ない二層は均一となる。また、A成分及びB成分とも脱気を十分に行なっていたとしても均

の反応においては、少くとも20重量%以上、好ましくは25~40重量%のS原子が含有されているポリオールを使用しなければ目的とする所望の樹脂は得られない。

またこれらのS原子を含有したポリオールとポリイソシアナートの使用量はNCO/OHモル比を0.5~1.5の範囲内で使用する必要がある。この範囲外では樹脂の硬化が不十分となったり、他のレンズ用樹脂としての諸性質が低下する。

さらにこのモル範囲内で、硬度の高いレンズ特性を持たせるためには三官能以上の多官能ポリイソシアナートや、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトールなどの多官能ポリオールを三次元架橋剤として適宜加えるのが望ましい。

またジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)(D A C)、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体等のラジカル

(8)

一となって重合反応が進む時、化合物によっては反応が爆発的に進み、発泡現象を伴なうことがあるので十分な除熱、温度制御しながら実施する。反応終了時間及び反応温度は、A成分とB成分の組み合わせで違うが通常は-20°C~80°C、2~4 hr~7~2 hrかけて重合を行なう。硬度は反応の終了に伴ない、それ以上は高くならない。この点をポリマー化の終点としてもよいしその手前でもよい。レンズとしての機能を十分保っていればポリマー化の終点をどこにしても差しつかえないが、これらのポリマー化では前述のように当初二成分が不均一となっていることが多いので最終ポリマーにむらのないように反応液を均一に搅拌させてから硬化させることが特に重要である。

このようにして得られる本発明に係る樹脂は、主鎖にS原子を有しているため、公知のレンズ用樹脂と比べ、レンズに加工した場合、屈折率が高

(9)

(10)

いほかに、次のような特徴を有している。

- 1.強じんなプラスチックレンズが得られる。2.無色透明な樹脂が得られる。3.耐衝撃性にすぐれている。4.切削性、研磨性が良好で加工性にすぐれている。5.成形重合時の収縮率が比較的少ない。6.比重が比較的小さく軽量である。

などである。また本発明の樹脂を樹脂成分とするレンズは反射防止、高硬度付与、耐摩耗性、耐薬品性向上、防曇性付与などの表面改質を行なうため、さらに公知の物理的或いは化学的処理を施すことも可能である。

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳しく説明する。

実施例 1

A 成分の m-キシリレンジイソシアナート 9.4 g (0.050 モル)、B 成分のジ(2-ヒドロキエチル)スルトイド 4.3 g (0.050 モル)、を混

(11)

ル)を混合し、40～50℃加熱搅拌して均一とし、水冷して反応熱を除去した。その後脱気後、実施例 1 と同様のレンズガラス型に液を注入し、20～30℃で48時間熟成させた。

表 1 に結果を示すとおり、得られたレンズ成型品は無色透明であり、耐衝撃性良好で屈折率 $N_D^{20^\circ\text{C}}$ は 1.56、比重は 1.18 と軽いが、切削性、研磨性が不良であった。

比較例 2～3

実施例 1 及び比較例 1 と同様に A 成分、B 成分を混合し均一化し、脱気後レンズガラス型に注入し、硬化させた。結果を表 1 に示した。

合し、室温付近で搅拌し、均一になってから氷冷下脱気を行なう。ついで予め疎水化する方法や離型剤を塗布する方法などで樹脂からのはく離を容易にする処理を施したレンズガラス型に液を注入し、0℃で3時間、20℃で20時間かけて反応を行い硬化させた。

得られたレンズ成型品は極めて強じんで無色透明であり、耐衝撃性良好で、切削性、研磨性も良好で、屈折率 $N_D^{20^\circ\text{C}}$ は 1.59 と高く、比重は 1.24 であった。結果を表 1 に示す。

実施例 2～4

実施例 1 と同様にして、表 1 のように A 成分、B 成分を混合、均一化し、脱気後、レンズガラス型に液を注入し硬化させた。結果を表 1 に示す。

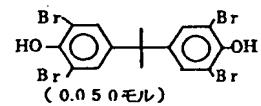
比較例 1

m-キシリレンジイソシアナート 9.4 g (0.050 モル)、ジエチレングリコール 5.3 g (0.050 モ

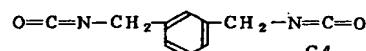
(12)

(13)

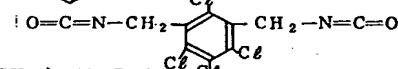
表 1

	重合原料			ポリマー性質			
	A成分 ポリイソシアナート	B成分 S-含有ポリオール	NCO/SH 比率	屈折率N _D 20°C	切削性 ⁴⁾ 研磨性	比重	外観
実施例-1	m-XDI ¹⁾ (0.050モル)	HOC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ OH (0.050モル)	1.0	1.59	○	1.24	無色透明
" - 2	"	HOC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ OH (0.050モル)	1.0	1.60	○	1.28	"
" - 3	TC-m-XDI ²⁾ (0.050モル)	HOC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ OH (0.050モル)	1.0	1.61	○	1.26	"
" - 4	HDI ³⁾ (0.050モル)	"	1.0	1.56	○	1.22	"
比較例-1	m-XDI ¹⁾ (0.050モル)	HOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH (0.050モル)	1.0	1.56	×	1.18	"
" - 2	"		1.0	1.61	△	1.52	微黄色 透明
" - 3	HDI ³⁾ (0.050モル)	HOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH (0.050モル)	1.0	1.50	×	1.16	無色透明

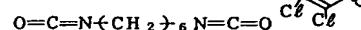
注) 1) m-キシリレンジイソシアナート



2) テトラクロロ-m-キシリレンジイソシアナート



3) ヘキサメチレンジイソシアナート



4) 良好:○, やや不良:△, 不良:×

特許出願人 三井東圧化学株式会社